

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 janvier 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/02482 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08L 23/04,
23/10 // (C08L 23/04, 23:10) (C08L 23/10, 23:04)

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/EP00/06233

(22) Date de dépôt international: 3 juillet 2000 (03.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
9900463 6 juillet 1999 (06.07.1999) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):
SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE-BELGIUM (SO-
CIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert, 44,
B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): MIKIEL-
SKI, Raymond [FR/BE]; Rue du Gris Moulin, 51, B-1310
La Hulpe (BE). COSTA, Jean-Louis [BE/BE]; Vinken-
straat, 38, B-1850 Grimbergen (BE).

(74) Mandataires: TROCH, Geneviève etc.; Département de
la Propriété Industrielle, Rue de Ransbeek, 310, B-1120
Bruxelles (BE).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: FLEXIBLE COMPOSITIONS BASED ON PROPYLENE POLYMERS

(54) Titre: COMPOSITIONS SOUPLES À BASE DE POLYMÈRES DU PROPYLÈNE

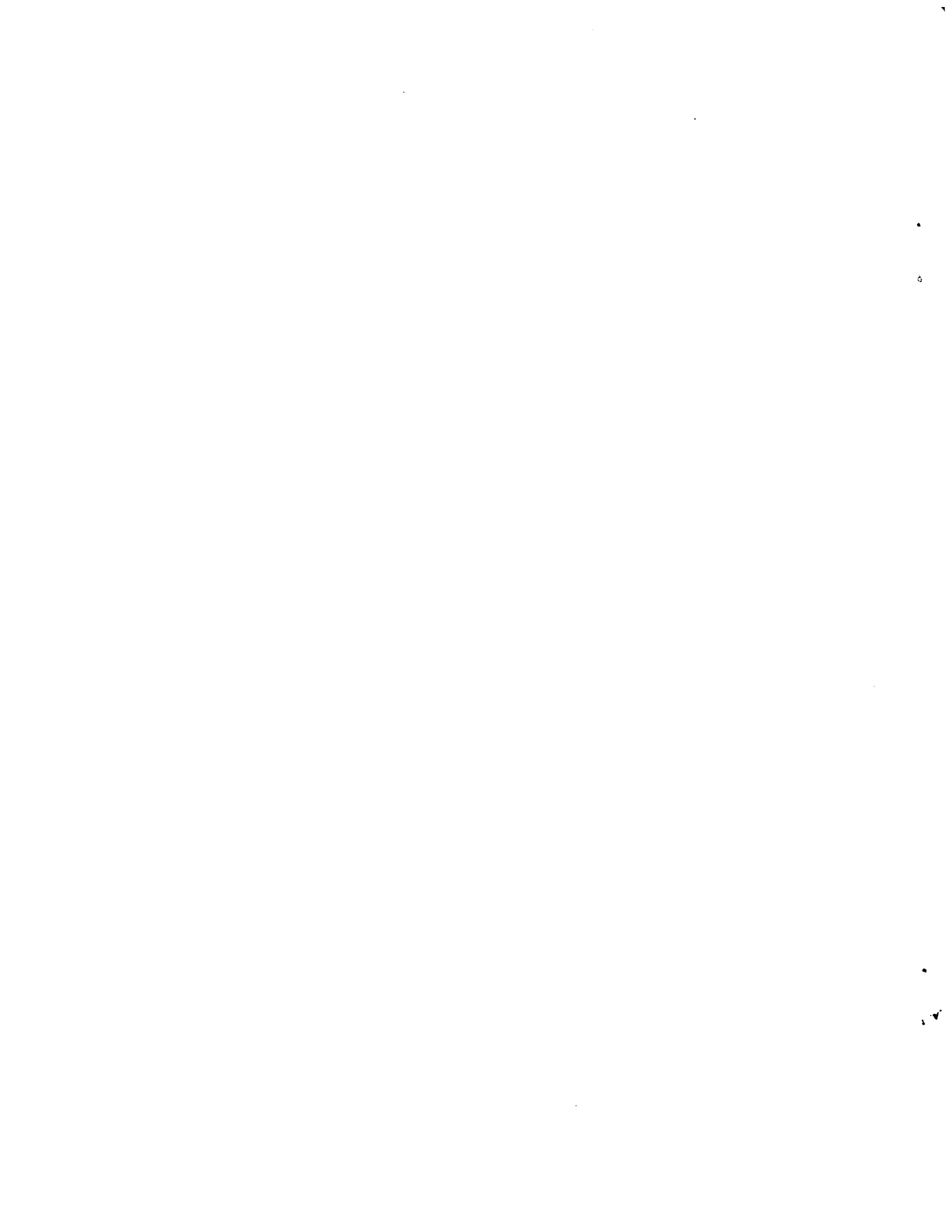
(57) Abstract: The invention concerns flexible compositions free of elastomeric fractions comprising: A) 10 to 90 parts by weight of statistic propylene polymer and of at least one comonomer selected among ethylene and C₁-C₄ alpha-olefins having a melting point not less than 100 °C and not more than 140 °C and a melt index measured at 230 °C under a load of 2.16 kg (ASTM D 1238 standard, 1986) of 0.5 to 15 g/10 min; and B) 90 to 10 parts by weight of plastomer produced by the intervention of a metallocene catalyst and consisting of a statistic ethylene copolymer and of at least a C₃-C₁₀ alpha-olefin having a density of 0.860 to 0.920 g/cm³, a melt index in melted state measured at 190 °C under a load of 2.16 kg (ASTM D 1238 standard, 1986) from 0.5 to 30 g/10 min and a molecular mass distribution M_w/M_n not less than 4. Said exhibit excellent compromise between flexibility and cold impact resistance and temperature resistance. They are suited for producing shaped flexible articles, and more particularly, for making, by extrusion, films, flexible sheets and cables.

(57) Abrégé: Les compositions souples exemptes de fractions élastomériques comprennent: A) de 10 à 90 parties en poids de copolymère statistique du propylène et d'au moins un comonomère choisi parmi l'éthylène et les alpha-oléfines en C₄ à C₃ ayant une température de fusion au moins égale à 100 °C et ne dépassant pas 140 °C et un indice de fluidité mesuré à 230 °C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238, 1986) de 0,5 à 15 g/10 min; et B) de 90 à 10 parties en poids de plastomère produit à l'intervention d'un catalyseur métallocène et constitué d'un copolymère statistique d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine en C₃ à C₁₀ ayant une densité de 0,860 à 0,920 g/cm³, un indice de fluidité en fondu mesuré à 190 °C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238, 1986) de 0,5 à 30 g/10 min et une distribution des masses moléculaires M_w/M_n au plus égale à 4. Ces compositions présentent un excellent compromis entre la souplesse et la résistance aux chocs à froid et la tenue à la température. Elles conviennent pour la réalisation d'articles façonnés souples et, tout particulièrement, pour la fabrication, par extrusion, de films, de feuilles souples et de câbles.

WO 01/02482 A1



les



Compositions souples à base de polymères du propylène

La présente invention concerne des compositions souples à base de polymères du propylène. Elle concerne plus particulièrement des compositions souples à base de copolymères statistiques du propylène et de plastomères exemptes de fractions élastomériques.

5 Les polymères et les compositions polymériques souples trouvent des débouchés multiples dans des domaines aussi divers que ceux des films, des feuilles, du recouvrement de sols, des câbles, etc. Pour ces applications, on a souvent recours à des polymères plastifiés du chlorure de vinyle. Toutefois, ces derniers peuvent poser des problèmes liés à la migration des plastifiants utilisés
10 pour les assouplir ou encore à l'émission de produits chlorés lors de leur incinération.

A titre d'alternative, on a déjà proposé de recourir à des polymères du propylène dits souples tels que des copolymères à blocs du propylène comprenant des fractions cristallines et/ou semi-cristallines et des fractions
15 élastomériques (cf. par exemple EP-A-373660 et EP-A-416379). On a également déjà proposé de produire des compositions souples par mélange de copolymères à blocs du propylène contenant des fractions élastomériques avec des plastomères constitués de copolymères de l'éthylène avec des alpha-oléfinés produits à l'intervention de catalyseurs métallocènes (WO 98/54260).

20 La présente invention vise à procurer de nouvelles compositions souples à base de polymères du propylène exemptes de fractions élastomériques.

A cet effet, l'invention concerne des compositions souples à base de polymères du propylène exemptes de fractions élastomériques comprenant :

- A) de 10 à 90 parties en poids de copolymère statistique du propylène et d' au
25 moins un comonomère choisi parmi l'éthylène et les alpha-oléfinés en C₄ à C₈ ayant une température de fusion au moins égale à 100°C et ne dépassant pas 140°C et un indice de fluidité mesuré à 230°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238,1986) de 0,5 à 15 g/10 min, et
- B) de 90 à 10 parties en poids de plastomère produit à l'intervention d'un
30 catalyseur métallocène et constitué d'un copolymère statistique d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine en C₃ à C₁₀ ayant une densité de 0,860 à 0,920 g/cm³, un indice de fluidité en fondu mesuré à 190°C sous une charge de

2,16 kg (norme ASTM D 1238, 1986) de 0,5 à 30 g/10 min, une distribution des masses moléculaires M_w/M_n au plus égale à 4.

La teneur globale en unités monomériques dérivées de l'éthylène et/ou d'alpha-oléfinés en C₄ à C₈ du copolymère statistique du propylène A) est généralement comprise entre 3 et 20 % en poids. Le ou les comonomères du propylène entrant dans la composition du copolymère statistique A) sont généralement choisis parmi l'éthylène et les alpha-oléfinés en C₄ à C₆. On donne la préférence à l'éthylène, au butène et à l'hexène et, en particulier à l'éthylène et au butène.

Dans le cadre de la présente invention, la teneur en unités monomériques dérivées de l'éthylène et/ou des alpha-oléfinés en C₄ à C₈ du copolymère statistique A) est déterminée par spectrométrie IR à transformée de FOURIER. En particulier, la teneur en unités monomériques dérivées de l'éthylène est déterminée en utilisant les bandes d'absorption à 732 cm⁻¹ et 720 cm⁻¹ et celle de butène en utilisant la bande à 767 cm⁻¹.

Les copolymères statistiques du propylène A) mis en oeuvre dans les compositions selon l'invention présentent avantageusement une température de fusion au moins égale à 105°C. Le plus souvent, celle-ci ne dépasse pas 135°C.

Une première famille de copolymères statistiques du propylène A) qui conviennent bien pour produire des compositions souples selon l'invention est constituée par les copolymères de propylène et d'éthylène contenant de 3 à 10 % en poids, de préférence de 3 à 6 % en poids et plus particulièrement encore de 3,5 à 5,5 % en poids d'unités monomériques dérivées de l'éthylène. Cette famille de copolymères statistiques du propylène procure des compositions souples présentant une excellente tenue à la température (maintien de la souplesse à température élevée).

Parmi cette première famille de copolymères statistiques, on donne la préférence aux copolymères dont la température de fusion (T_f) satisfait la relation suivante

$$T_f \leq 157,6^\circ\text{C} - x \ 5^\circ\text{C} \quad (1)$$

dans laquelle x représente le pourcentage pondéral de l'éthylène, par rapport au copolymère A).

Une deuxième famille de copolymères statistiques du propylène A) qui conviennent bien pour produire des compositions souples selon l'invention est constituée par les copolymères de propylène et de butène contenant de 14 à 20 % en poids d'unités monomériques dérivées du butène. Cette famille de

copolymères statistiques du propylène procure des compositions à souplesse plus élevée que les copolymères précités à l'éthylène, mais leur résistance thermique est un peu moindre.

Parmi cette deuxième famille de copolymères statistiques du propylène A), les copolymères dont la température de fusion (T_f) satisfait à la relation (2) ci-après donnent de bons résultats :

$$T_f < 158^\circ\text{C} - y \, 1,78^\circ\text{C} \quad (2)$$

dans laquelle y représente le pourcentage pondéral du butène par rapport au copolymère A).

Une troisième famille de copolymères statistiques du propylène A) qui conviennent bien pour produire des compositions souples selon l'invention est constituée par les terpolymères de propylène, d'éthylène et de butène contenant de 0,5 à 2,5 % en poids d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et de 5 à 19,5, de préférence de 5 à 15 % en poids d'unités monomériques dérivées du butène.

Pour cette dernière famille, on utilise le plus souvent des polymères répondant à la relation (3)

$$T_f < 159,3^\circ\text{C} - x \, 7,87^\circ\text{C} - y \, 1,98^\circ\text{C} - 0,43 \, xy^\circ\text{C} \quad (3)$$

dans laquelle x et y représentent respectivement les % pondéraux en éthylène et en butène.

Les copolymères statistiques du propylène A) qui sont tout particulièrement préférés dans le cadre de la présente invention sont les copolymères statistiques de propylène et d'éthylène .

Les copolymères statistiques du propylène A) présentent généralement un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M d'environ 400 à 800 MPa. Ils présentent avantageusement un indice de fluidité mesuré à 230°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238,1986) ne dépassant pas 10g/10 min. Par ailleurs, on donne la préférence à des copolymères statistiques du propylène A) qui présentent une répartition homogène des unités monomériques dérivées du (des) comonomère(s) (isotactiques).

Les copolymères statistiques du propylène A) entrant dans les compositions souples selon l'invention peuvent être produits par tout procédé connu pour la copolymérisation du propylène avec de l'éthylène et/ou des alpha-oléfinés, tel que par exemple par un procédé en phase gazeuse ou encore en phase liquide en dispersion dans du monomère liquide et au moyen de tout système catalytique de type Ziegler-Natta connu suffisamment actif et productif,

permettant de polymériser du propylène sous forme stéréospécifique et pouvant incorporer dans le polymère les quantités requises d'éthylène et/ou d'alpha-oléfine.

Les copolymères statistiques (A) préférés sont avantageusement obtenus par copolymérisation de propylène et d'éthylène au moyen de systèmes catalytiques comprenant un solide à base de trichlorure de titane, un alkylaluminium et éventuellement un donneur d'électrons. Ces systèmes catalytiques ont notamment été décrits dans les demandes de brevet EP-A-0261727 et EP-A-0334411 et dans les brevets USA-A-5204305 et US-A-4210729 (SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE - BELGIUM). A même teneur globale en éthylène, les copolymères statistiques de propylène et d'éthylène produits à l'intervention de tels systèmes catalytiques présentent, par rapport aux copolymères produits à l'intervention de catalyseurs dits supportés, une meilleure statistique, une teneur réduite en oligomères et une meilleure morphologie des poudres.

Les copolymères statistiques de propylène et d'éthylène tout particulièrement préférés répondent à l'équation :

$$[C_{2x5+}] \leq 0,0094 [C_{2x3}]^2 - 0,0054 [C_{2x3}] + 0,0375$$

dans laquelle $[C_{2x5+}]$ et $[C_{2x3}]$, exprimés en g/kg et évalués par spectrométrie d'absorption dans l'infra-rouge, représentent respectivement :

$[C_{2x5+}]$: la teneur en unités éthyléniques correspondant à l'insertion de deux ou plus de deux unités éthyléniques entre deux unités propyléniques, mesurée à 720 cm^{-1} , et

$[C_{2x3}]$: la teneur en unités éthyléniques correspondant à l'insertion d'une unité éthylénique entre deux unités propyléniques, mesurée au maximum d'absorption aux environs de 732 cm^{-1} .

La teneur globale du plastomère B) en unités monomériques dérivées des alpha-oléfines en C_3 à C_{10} est généralement comprise entre 2,5 et 13 moles %.

Le ou les comonomères de l'éthylène entrant dans la composition du plastomère B) produit à l'intervention d'un catalyseur métallocène sont généralement choisis parmi les alpha-oléfines en C_3 à C_8 . Avantageusement, ils sont choisis parmi les alpha-oléfines telles que le propylène, le butène, l'hexène et l'octène et, de préférence, parmi le butène et l'octène. Un comonomère tout particulièrement préféré est l'octène. Le plastomère B) présente en général un pic de fusion unique dans la région de 50 à 110°C . De préférence, celui-ci se situe entre 60 et 105°C .

Le plastomère B) présente, de préférence, une densité s'élevant à une valeur allant de 0,865 à 0,905 g/cm³. Son indice de fluidité en fondu mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238) est, de préférence, inférieur à 20 g/10 min et, plus particulièrement encore inférieur à 10 g/10 min.

5 Les plastomères B) qui sont impérativement produits à l'intervention d'un catalyseur métallocène présentent des propriétés distinctes de celles des copolymères d'éthylène ayant des densités et des indices de fluidité similaires mais qui sont produits à l'intervention de catalyseurs multisites, tels que les catalyseurs Ziegler-Natta. Ils sont notamment caractérisés par une distribution
10 étroite des masses moléculaires et une répartition homogène des comonomères. La distribution des masses moléculaires M_w/M_n est le plus souvent inférieure à 3,5 et au moins égale à 1,7. De préférence, elle se situe entre 3 et 1,8. Les plastomères B) sont par ailleurs le plus souvent caractérisés par un indice de la largeur de distribution du comonomère ["comonomer distribution breath index
15 (CDBI) tel que défini dans la demande de brevet WO 97/38424] supérieur à 60. De préférence, cet indice est supérieur à 80 et plus particulièrement encore à 90.

A même teneur en comonomères, les plastomères produits à l'intervention de métallocènes présentent par rapport aux plastomères produits à l'intervention de catalyseurs multisites, tels que les catalyseurs Ziegler-Natta, une meilleure
20 statistique, une teneur réduite en oligomères et une meilleure morphologie de poudre (poudre "free flowing").

Les plastomères B) mis en oeuvre dans les compositions souples selon l'invention constituent des produits connus et commerciaux. A titre d'exemples de plastomères B) convenant particulièrement bien pour réaliser les compositions
25 souples selon l'invention, on peut mentionner les plastomères commerciaux vendus par EXXON sous la marque "EXACT". Ceux-ci se présentent à l'état de granules s'écoulant librement ("free flowing").

Les compositions souples selon l'invention comprennent avantageusement de 80 à 20 parties en poids de copolymère statistique de
30 propylène A) et de 20 à 80 parties en poids de plastomère B) et, plus particulièrement encore de 70 à 30 parties en poids de copolymère statistique A) et de 30 à 70 parties en poids de plastomère B). Il va de soi que les compositions selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs copolymères de propylène A) et/ou un ou plusieurs plastomères B). Les compositions selon l'invention peuvent
35 également contenir un polymère du polymère différent du copolymère A). Des exemples particuliers de ce polymère du propylène sont les homopolymères du

propylène ou les copolymères statistiques du propylène contenant jusqu'à 6 % en poids d'éthylène différent du copolymère A). De préférence, le polymère de propylène à une température de fusion supérieure à celle du copolymère A).

5 Le copolymère de propylène A) et le polymère de propylène sont le plus souvent mis en oeuvre dans des rapports en poids de 10:90 à 90:10, plus particulièrement de 20:80 à 80:20. Des compositions selon l'invention particulièrement préférées parce qu'elles présentent un élargissement de leur plage de température de fusion tout en maintenant une excellente souplesse et une bonne tenue à la température, contiennent un terpolymère de propylène tel
10 que décrit ci-avant à titre de copolymère A), le plastomère B et un copolymère statistique de propylène et d'éthylène contenant de 2 à 5 % en poids d'éthylène.

D'autres compositions selon l'invention convenant bien contiennent un copolymère statistique de propylène contenant de 3 à 6 % en poids d'unités monomériques dérivées d'éthylène répondant à l'équation

15 $[C_{2x5+}] \leq 0,0094 [C_{2x3}]^2 - 0,0054 [C_{2x3}] + 0,0375$
[copolymère A)], le plastomère B et de 4 à 60 parties en poids d'un copolymère statistique de propylène et d'éthylène contenant de 2 à 5 % en poids d'éthylène différent du copolymère A).

20 Les propriétés des compositions souples selon l'invention, et notamment leur souplesse et leur tenue à la température, sont modulables en fonction de la teneur relative des constituants polymériques A) et B) et de la nature de chacun d'eux. En général, les compositions souples selon l'invention présentent un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M au plus égal à 550 MPa, le plus souvent à 500 MPa. Celui-ci est en général au moins
25 égal à 50 MPa.

Les compositions souples selon l'invention présentent un excellent compromis entre la souplesse, la résistance aux chocs à froid et la tenue à la température dans une large plage d'utilisation (maintien de faibles modules à température élevée). En particulier, elles présentent à la fois une souplesse et une
30 résistance aux chocs à froid nettement améliorées par rapport aux copolymères statistiques du propylène A) et une tenue thermique (maintien de faibles modules en flexion à des températures supérieures à 80°C) nettement améliorée par rapport aux plastomères B). En outre, elles sont transparentes et contiennent des teneurs réduites en oligomères (C₁₂-C₅₄). En général, celle-ci ne dépasse pas
35 1250 ppm et le plus souvent 1000 ppm.

Le mode d'obtention des compositions selon l'invention n'est pas critique. Celles-ci peuvent donc être fabriquées par tous les procédés classiques connus de mélange de polymères en fondu. Le plus souvent, le mélange en fondu du copolymère statistique du propylène A) et du plastomère B) est réalisé dans des conditions de température et de durée telles qu'elles induisent la fusion au moins partielle du copolymère statistique du propylène A). De préférence, elles sont telles qu'il y ait fusion complète du copolymère statistique du propylène.

Généralement, le mélange est effectué à une température ne dépassant pas 350°C; le plus souvent cette température ne dépasse pas 300°C; de préférence elle ne dépasse pas 250°C. La température minimale à laquelle le mélange en fondu est effectué est généralement supérieure ou égale à 100°C, le plus souvent cette température est supérieure ou égale à 130°C; de préférence elle est supérieure ou égale à 140°C. On obtient de bons résultats lorsque cette température est supérieure ou égale à 200°C et ne dépasse pas 240°C.

La durée du mélange est choisie en fonction de la nature des constituants polymériques A) et B) et de la température du mélange. La durée optimale pourra être évaluée avantageusement par des essais préalables.

Le mélange du copolymère statistique A) et du plastomère B) peut être effectué dans tout dispositif connu à cet effet. Ainsi, on peut utiliser des malaxeurs internes ou externes. Les malaxeurs internes sont les plus appropriés et parmi ceux-ci les malaxeurs continus tels que les extrudeuses. Les extrudeuses pouvant convenir sont notamment les extrudeuses monovis, les extrudeuses du type co-malaxeur, les extrudeuses bi-vis co-rotatives ou contrarotatives, interpénétrées ou non interpénétrées, et les extrudeuses du type multi-vis. On utilise, de préférence, une extrudeuse du type bi-vis.

Au cours de l'opération de mélange du copolymère statistique du propylène A) et du plastomère B), on peut bien entendu incorporer à la composition l'éventuel polymère du propylène ainsi que divers additifs, tels que, à titres d'exemples non limitatifs, des agents stabilisants, des antiacides, des antioxydants, des colorants organiques ou minéraux, des matériaux de charge, tels que du talc ou des fibres de verre ... En général, le (ou les) copolymère(s) statistique(s) du propylène A), le (ou les) plastomère(s) B) et l'éventuel polymère du propylène sont les seuls constituants polymériques des compositions selon l'invention.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme constituant (par exemple comme mélange-maître) pour produire ultérieurement d'autres compositions.

5 Les compositions souples selon l'invention peuvent être mises en oeuvre par tous les procédés classiques de transformation des matières thermoplastiques, tels que par exemple par moulage, par extrusion ou par injection, et sur tous les appareillages utilisés habituellement pour la transformation des matières thermoplastiques.

10 Les compositions souples à base de polymères du propylène selon l'invention conviennent à la réalisation de nombreux articles façonnés souples. Elles conviennent, notamment, pour la fabrication de films, de feuilles souples et de câbles (gainage et isolation). Elles conviennent également pour la fabrication de revêtement de sols, de tubes et de profilés. Les compositions souples selon l'invention conviennent particulièrement bien pour la fabrication, par extrusion,
15 de films et de feuilles souples, ainsi que de câbles et en particulier de films et de feuilles souples, ainsi que de câbles présentant un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M au plus égal à 450MPa.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

Exemples 1 à 3C

20 Les exemples 1 et 2 illustrent des compositions selon l'invention contenant un copolymère statistique du propylène obtenu comme décrit à l'exemple 1 du brevet US-A-5204305 (copolymère A) et un plastomère produit à l'intervention d'un catalyseur métallocène (plastomère B). L'exemple 3C donné à titre comparatif concerne le copolymère A seul.

25 Dans l'exemple 1, on a préparé une composition contenant 50 parties en poids de copolymère A et 50 parties en poids de plastomère B. Dans l'exemple 2, on a préparé une composition contenant 70 parties en poids de copolymère A et 30 parties en poids de plastomère B.

30 Dans les exemples 1, 2 et 3, on a utilisé à titre de copolymère statistique du propylène A) un copolymère de propylène et d'éthylène contenant 4,3 % en poids d'éthylène présentant les caractéristiques suivantes :

- Température de fusion : 133-132°C
- Indice de fluidité en fondu
(230°C, 2,16 kg-norme ASTM D 1238, 1986) : 4,50 g/10 min
- 35 - Rapport $[C_{2x3}] / [C_{2x5+}]$: 35 / 8

Dans les exemples 1 et 2, on a utilisé le plastomère EXACT 8201, copolymère d'éthylène et d'octène, présentant les caractéristiques suivantes :

- Densité : 0,882 g/cm³
- Indice de fluidité en fondu
- 5 (à 190°C, 2,16 kg - norme ASTM D 1238, 1986) : 1g/10 min
- Rapport M_w/M_n : environ 2,4

Les compositions selon les exemples 1 à 3 contenaient, outre le(s) constituant(s) polymérique(s) précisé(s) ci-dessus, 2000 ppm d'antioxydant et 1000 ppm d'antiacide. Les compositions ont été préparées par mélange des

10 ingrédients et extrusion du mélange dans une extrudeuse à double vis Clextral BC45 avec une température matière de 209°C. Le fourreau de l'extrudeuse comprend 7 modules (six éléments chauffants et une filière conique chauffante de 6 joncs-trous de 4 mm). Les éléments de vis ont un diamètre de 55 mm et la longueur totale de la vis est 30D. Le profil des températures de la vis d'extrusion

15 a été comme suit :

- Zone 1 : 81°C
- Zone 2 : 170°C
- Zone 3 : 179°C
- Zone 4 : 199°C
- 20 Zone 5 : 199°C
- Zone 6 : 199°C
- Zone 7 : 198°C
- Zone 8 : 200°C

A partir des granules extrudés, on a évalué différentes propriétés des

25 compositions selon les exemples 1 et 2 et du copolymère de propylène selon l'exemple 3C (comparatif) dont les résultats sont consignés dans le Tableau I. Les normes utilisées pour ces évaluations y figurent également. Pour ce qui concerne la désorption thermique, laquelle est une mesure de la teneur en oligomères, celle-ci a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse sous helium à

30 275°C. Les oligomères (C₁₂-C₅₄), extraits à 275°C, ont été piégés à basse température (-196°C) avant d'être rechauffés à 350°C et envoyés dans la colonne de chromatographie gazeuse.

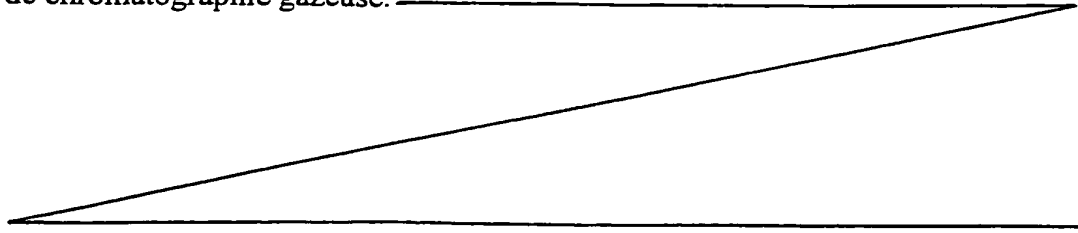


Tableau I

Propriété évaluée	Norme	Unité	N° de l'exemple		
			1	2	3C
Indice de fluidité en fondu (230 °C, 2,16 kg)	ASTM D 1238	g/10 min	~ 3,5	~ 3,5	~ 4,5
Module en flexion à 23°C	ASTM D 790 M	MPa	275	400	700
Résistance aux chocs à -40°C (barreau entaillé)	ISO 180/1A	°C	pas de rupture	pas de rupture	rupture
Température de fragilité	ASTM D 746	°C	< -60	-45	0
Résistance à la traction	ASTM D 638 M	MPa	19	24	21
Allongement à la rupture	ASTM D 638 M	%	> 600	> 600	> 600
Température de fusion	ASTM D 3418	°C	133	133	133
Température de ramollissement Vicat	ASTM D 1525	°C	78	94	120
Température de distorsion à la chaleur (HDT)	ASTM D 648	°C	36	38	ND *
Dureté Shore D à 23°C	ASTM D 2240	°C	47	51	62
Desorption thermique (oligomères C ₁₂ -C ₅₄)	cf. ci-dessus	mg/kg	650	700	850

* ND : non déterminée

Exemples 4 à 6

5 Les exemples 4 à 6 illustrent des compositions selon l'invention contenant, à titre de copolymère A), un terpolymère de propylène contenant 0,7 % en poids d'éthylène et 17,4 % en poids de butène présentant les caractéristiques suivantes :

- Température de fusion : 120 °C
- Indice de fluidité en fondu :

10 Le plastomère B) est le même que celui des exemples 1 et 2 et les compositions ont été obtenues comme décrit dans lesdits exemples. Les propriétés des compositions ainsi obtenues sont reprises dans le Tableau II.

Tableau II

Propriété évaluée	Unité	N° de l'exemple		
		1	2	3
Teneur en copolymère A)	%	70	50	40
Teneur en plastomère B)	%	30	50	60
Indice de fluidité en fondu (230 °C, 2,16 kg)	g/10 min	3,2	2,8	2,5
Module en flexion à 23°C	MPa	265	156	92
Résistance aux chocs à -40°C (barreau entaillé)	--	pas de rupture	pas de rupture	pas de rupture
Température de fragilité	°C	-55	< -60	< -60
Résistance à la traction	MPa	11,1	7,9	6,5
Allongement à la rupture	%	> 600	> 500	> 500
Température de fusion	°C	80/110	76/114	74/109
Température de ramollissement Vicat	°C	79	69,4	64,3
Température de distorsion à la chaleur (HDT)	°C	34,5	30,2	non mesu- rable
Dureté Shore D à 23°C		50	46,2	41,9
Desorption thermique (oligomères C ₁₂ -C ₅₄)	ppm	750	770	700

Exemple 7

L'exemple 7 illustre une composition contenant 35 parties en poids du terpolymère utilisé dans les exemples 4 à 6, 30 parties en poids du plastomère EXACT 8201 et 35 parties en poids d'un copolymère statistique du propylène contenant 3,2 % en poids d'éthylène et ayant un indice de fluidité en fondu de 2 g/10 min. La composition, préparée comme aux exemples précédents, présente :

- Indice de fluidité en fondu (230 °C, 2,16 kg) : 4 g/10 min
 Module en flexion à 23°C : 415 MPa
 10 Température de fragilité : -41°C
 Résistance à la traction : 20 MPa
 Allongement à la rupture : > 500°C
 Température de fusion : 77/138/145°C

- 12 -

Température de ramollissement Vicat : 78,8°C
Température de distorsion à la chaleur (HDT) : 37,7°C
Dureté Shore D à 23°C : 51,7
Desorption thermique (oligomères C₁₂-C₅₄) : 730 ppm

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Compositions souples à base de polymères du propylène exemptes de fractions élastomériques comprenant :

- 5 A) de 10 à 90 parties en poids de copolymère statistique du propylène et d'au moins un comonomère choisi parmi l'éthylène et les alpha-oléfines en C₄ à C₈ ayant une température de fusion au moins égale à 100°C et ne dépassant pas 140°C et un indice de fluidité mesuré à 230°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238,1986) de 0,5 à 15 g/10 min, et
- 10 B) de 90 à 10 parties en poids de plastomère produit à l'intervention d'un catalyseur métallocène et constitué d'un copolymère statistique d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine en C₃ à C₁₀ ayant une densité de 0,860 à 0,920 g/cm³, un indice de fluidité en fondu mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238, 1986) de 0,5 à 30 g/10min, une distribution des masses moléculaires M_w/M_n au plus égale à 4.

- 15 2 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le copolymère statistique du propylène est choisi parmi les copolymères de propylène et d'éthylène contenant de 3 à 6 % en poids d'unités monomériques dérivées de l'éthylène.

- 20 3 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le copolymère statistique du propylène est choisi parmi les copolymères de propylène et de butène contenant de 14 à 20 % en poids d'unités monomériques dérivées du butène.

- 25 4 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le copolymère statistique du propylène est choisi parmi les terpolymères de propylène, d'éthylène et de butène contenant de 0,5 à 2,5 % en poids d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et de 5 à 15 % en poids d'unités monomériques dérivées du butène.

- 30 5 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le copolymère statistique du propylène présente un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M d'environ 400 à 800 MPa et un indice de fluidité mesuré à 230°C

sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238-1986) ne dépassant pas 10 g/min.

5 6 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le plastomère est constitué d'un copolymère statistique d'éthylène et d'une alpha-oléfine contenant de 2,5 à 13 moles % d'alpha-oléfine choisie parmi le butène et l'octène.

7 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1 et 6, caractérisées en ce que le plastomère est constitué d'un copolymère statistique d'éthylène et d'octène.

10 8 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1, 6 et 7, caractérisées en ce que le plastomère présente une densité de 0,865 à 0,905 g/cm³, un indice de fluidité mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg (norme ASTM D 1238-1986) inférieur à 20 g/10min et une distribution des masses moléculaires M_w/M_n inférieure à 3,5 et au moins égale à 1,7.

15 9 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 80 à 20 parties de copolymère statistique du propylène et de 20 à 80 parties de plastomère produit à l'intervention d'un catalyseur métallocène.

20 10 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1 à 9, caractérisées en ce qu'elles présentent un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M au plus égal à 450MPa.

25 11 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1 à 10, comprenant plusieurs copolymères statistiques du propylène A) et/ou plusieurs plastomères B).

12 - Compositions souples à base de polymères du propylène suivant les revendications 1 à 10, contenant un polymère du propylène différent du copolymère A).

30 13 - Compositions selon la revendication 12 dans lesquelles le polymère du propylène différent du copolymère A) a une température de fusion supérieure à 140°C.

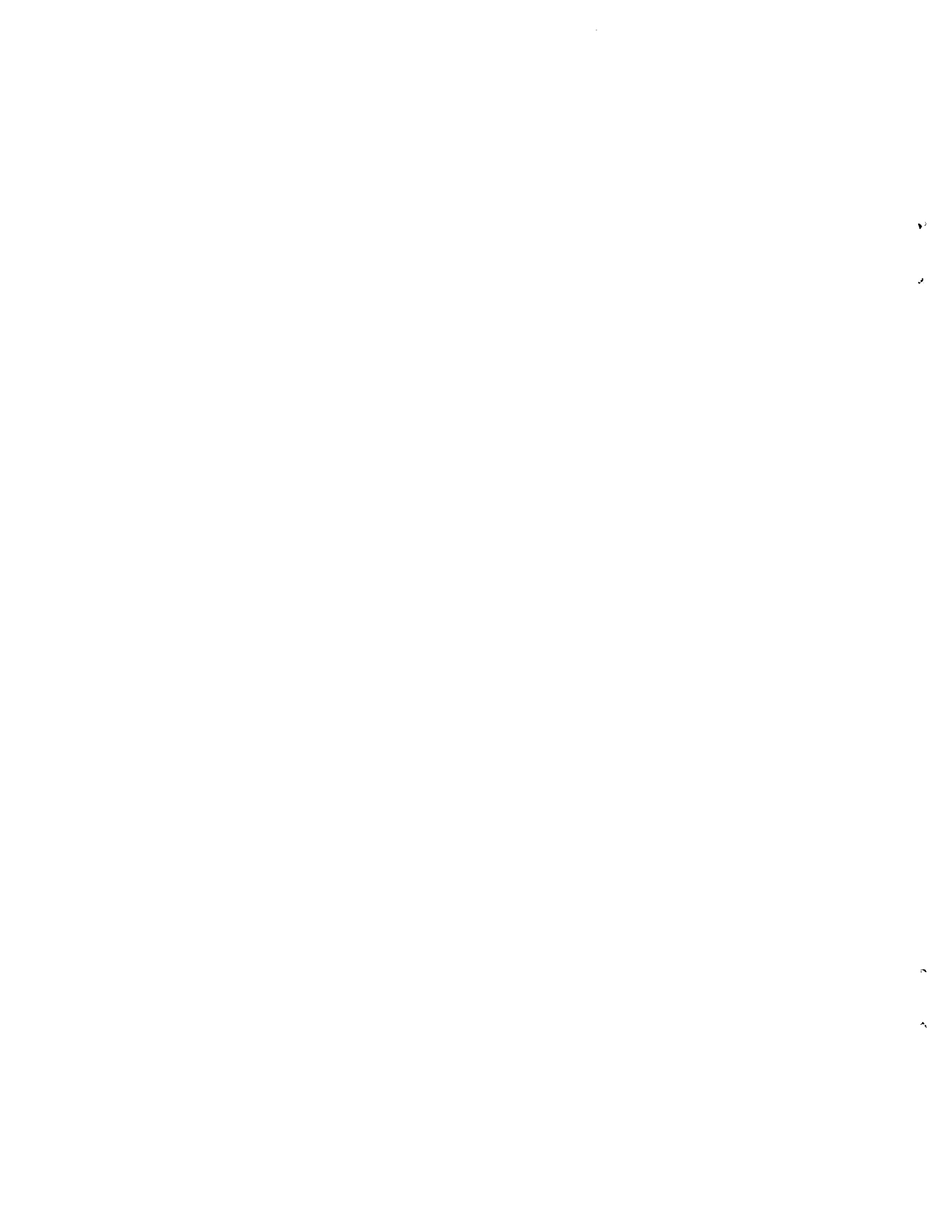
- 15 -

14 - Utilisation des compositions souples suivant les revendications 1 à 13 pour la fabrication de films et de feuilles souples présentant un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M au plus égal à 450 MPa.

5 15 - Utilisation des compositions souples suivant les revendications 1 à 13 pour la fabrication de câbles, d'isolants et de gaines de câbles présentant un module en flexion (EMod) mesuré à 23°C selon la norme ASTM D 790M au plus égal à 450 MPa.

10 16 - Films ou feuilles souples obtenus en mettant en oeuvre une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

17 - Câbles ou isolants et gaines de câbles obtenus en mettant en oeuvre une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.



INTERNATIO SEARCH REPORT

Inter Application No
PCT/EP 00/06233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L23/04 C08L23/10 //(C08L23/04,23:10),(C08L23/10,23:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 850 756 A (JAPAN POLYCHEM CORP) 1 July 1998 (1998-07-01) page 2, line 14 - line 15; claims; tables ---	1-10,14, 16
X	EP 0 704 462 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 3 April 1996 (1996-04-03) claims ---	1-10,14, 16
X	US 5 856 406 A (BETSO STEPHEN R ET AL) 5 January 1999 (1999-01-05) column 1, line 60 - line 61 column 2, line 18 - line 23 column 8, line 16 - line 40; claims; example 1; tables 12-16 ---	1-11, 14-17
A	US 5 389 448 A (SCHIRMER HENRY G ET AL) 14 February 1995 (1995-02-14) , sentence 14 - sentence 34; claims 1-3 ---	1-10,14, 16
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 2000

Date of mailing of the international search report

29/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clemente Garcia, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/06233

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 719 829 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 3 July 1996 (1996-07-03) claims 1,6,7 -----	11-13

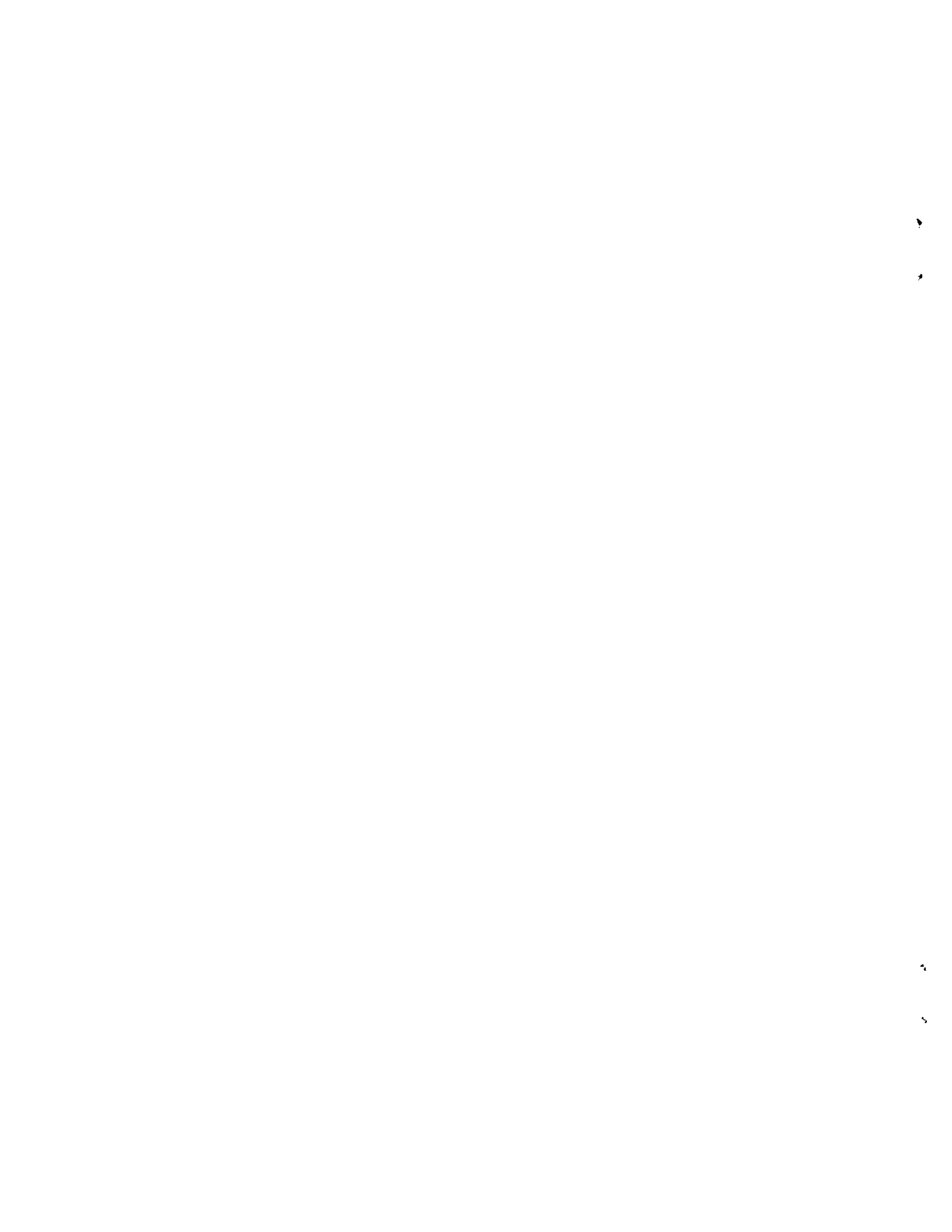
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06233

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0850756	A	01-07-1998	JP 10180962 A	07-07-1998
			JP 10180909 A	07-07-1998
EP 0704462	A	03-04-1996	DE 69506821 D	04-02-1999
			DE 69506821 T	10-06-1999
			US 5854354 A	29-12-1998
			CA 2157400 A	12-10-1995
			CN 1122140 A	08-05-1996
			WO 9527740 A	19-10-1995
US 5856406	A	05-01-1999	CA 2142733 A	31-03-1994
			DE 69322871 D	11-02-1999
			DE 69322871 T	12-05-1999
			EP 0660859 A	05-07-1995
			EP 0877050 A	11-11-1998
			ES 2126002 T	16-03-1999
			FI 951192 A	14-03-1995
			JP 8501343 T	13-02-1996
			WO 9406859 A	31-03-1994
			US 5576374 A	19-11-1996
			US 5681897 A	28-10-1997
			US 5688866 A	18-11-1997
			US 5925703 A	20-07-1999
US 5389448	A	14-02-1995	AT 137519 T	15-05-1996
			AT 185743 T	15-11-1999
			AU 639585 B	29-07-1993
			AU 8242791 A	20-02-1992
			BR 9103462 A	12-05-1992
			CA 2048296 A	14-02-1992
			CS 9102496 A	15-04-1992
			DE 69119166 D	05-06-1996
			DE 69119166 T	21-11-1996
			DE 69131731 D	25-11-1999
			DE 69131731 T	31-05-2000
			EP 0474376 A	11-03-1992
			EP 0700778 A	13-03-1996
			FI 913807 A	14-02-1992
			HK 20397 A	20-02-1997
			HU 62923 A	28-06-1993
			JP 4248855 A	04-09-1992
			NZ 239336 A	26-10-1993
			PL 291407 A	04-05-1992
			SG 48984 A	18-05-1998
			SG 66838 A	22-02-2000
EP 0719829	A	03-07-1996	CA 2165889 A	23-06-1996
			CN 1131167 A	18-09-1996
			JP 8245846 A	24-09-1996
			SG 38896 A	17-04-1997
			US 6106938 A	22-08-2000



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/EP 00/06233

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08L23/04 C08L23/10 //(C08L23/04,23:10),(C08L23/10,23:04)		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 850 756 A (JAPAN POLYCHEM CORP) 1 juillet 1998 (1998-07-01) page 2, ligne 14 - ligne 15; revendications; tableaux ---	1-10,14, 16
X	EP 0 704 462 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 3 avril 1996 (1996-04-03) revendications ---	1-10,14, 16
X	US 5 856 406 A (BETSO STEPHEN R ET AL) 5 janvier 1999 (1999-01-05) colonne 1, ligne 60 - ligne 61 colonne 2, ligne 18 - ligne 23 colonne 8, ligne 16 - ligne 40; revendications; exemple 1; tableaux 12-16 --- -/--	1-11, 14-17
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 21 novembre 2000		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 29/11/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Clemente Garcia, R

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 389 448 A (SCHIRMER HENRY G ET AL) 14 février 1995 (1995-02-14) , phrase 14 - phrase 34; revendications 1-3 -----	1-10, 14, 16
A	EP 0 719 829 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 3 juillet 1996 (1996-07-03) revendications 1, 6, 7 -----	11-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/EP 00/06233

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0850756	A	01-07-1998	JP 10180962 A JP 10180909 A	07-07-1998 07-07-1998
EP 0704462	A	03-04-1996	DE 69506821 D DE 69506821 T US 5854354 A CA 2157400 A CN 1122140 A WO 9527740 A	04-02-1999 10-06-1999 29-12-1998 12-10-1995 08-05-1996 19-10-1995
US 5856406	A	05-01-1999	CA 2142733 A DE 69322871 D DE 69322871 T EP 0660859 A EP 0877050 A ES 2126002 T FI 951192 A JP 8501343 T WO 9406859 A US 5576374 A US 5681897 A US 5688866 A US 5925703 A	31-03-1994 11-02-1999 12-05-1999 05-07-1995 11-11-1998 16-03-1999 14-03-1995 13-02-1996 31-03-1994 19-11-1996 28-10-1997 18-11-1997 20-07-1999
US 5389448	A	14-02-1995	AT 137519 T AT 185743 T AU 639585 B AU 8242791 A BR 9103462 A CA 2048296 A CS 9102496 A DE 69119166 D DE 69119166 T DE 69131731 D DE 69131731 T EP 0474376 A EP 0700778 A FI 913807 A HK 20397 A HU 62923 A JP 4248855 A NZ 239336 A PL 291407 A SG 48984 A SG 66838 A	15-05-1996 15-11-1999 29-07-1993 20-02-1992 12-05-1992 14-02-1992 15-04-1992 05-06-1996 21-11-1996 25-11-1999 31-05-2000 11-03-1992 13-03-1996 14-02-1992 20-02-1997 28-06-1993 04-09-1992 26-10-1993 04-05-1992 18-05-1998 22-02-2000
EP 0719829	A	03-07-1996	CA 2165889 A CN 1131167 A JP 8245846 A SG 38896 A US 6106938 A	23-06-1996 18-09-1996 24-09-1996 17-04-1997 22-08-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)